

超高飽和磁気モーメントを有する新磁性材料の研究

著者	金 澤 基
号	161
発行年	1972
URL	http://hdl.handle.net/10097/11110

氏 名（本籍）	^{ナム} 金 ^{タク} 澤 ^キ 基 （韓国）
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 第 1 6 1 号
学位授与年月日	昭和 4 7 年 5 月 1 0 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最 終 学 歴	昭和 3 5 年 3 月 韓国高麗大学校大学院物理学科卒業
学 位 論 文 題 目	超高飽和磁気モーメントを有する新磁性 材料の研究
	（主査）
論文審査委員	教 授 高橋 実 教 授 津屋 昇 教 授 渡辺伝次郎 教 授 増本 健 助教授 猪苗代 盛

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

蒸着膜の磁氣的性質は、蒸着時の真空度によって著しく左右されることが概念的に知られている。すなわち、残留ガスの圧力は、膜の巨視的構造には勿論、微視的構造にも影響を与え、磁気特性に複雑な効果をおよぼすと考えられている。しかし未だ定量的、かつ、系統的な研究はなされていない。そこで蒸着時の残留ガスの磁気特性におよぼす効果を明らかにすることを目的として本研究を行なった。

第 2 章 低真空中で蒸着した Fe 膜の磁性

磁気特性におよぼす蒸着時の残留ガスの効果をしらべるため、 2×10^{-5} Torr. から 8×10^{-3}

Torr. の範囲の低真空中で Fe 膜を作製した。ついでそれらの膜の磁気特性すなわち飽和磁化、垂直磁気異方性および抗磁力並びに電気抵抗の蒸着時の真空度による変化、また熱処理によるこれらの変化をしらべることにした。さらにこれら磁気特性の変化を膜の構造面から明らかにするため、電子顕微鏡を用い結晶構造および内部構造をもしらべた。

研究の結果、真空度 2×10^{-5} Torr. 以下で蒸着した膜の飽和磁化は真空度の低下とともに単調に増加し、約 2×10^{-3} Torr. 付近の真空度で作製した膜で極大値をとり、さらに真空度が低くなると急激に減少することがわかった。この異常な現象は、膜厚 500 \AA 以下の膜でもっとも顕著にあらわれた。一方、飽和磁化の極大値を示す付近の真空度で作製した膜の電子線回折像は、膜内に窒化物が存在していることを示した。また飽和磁化および抗磁力の熱処理温度依存性をしらべた結果、この飽和磁化の異常な増加は、蒸着時の残留気体中における窒素ガスによる鉄窒化物の生成によるものと推論されるにいたった。

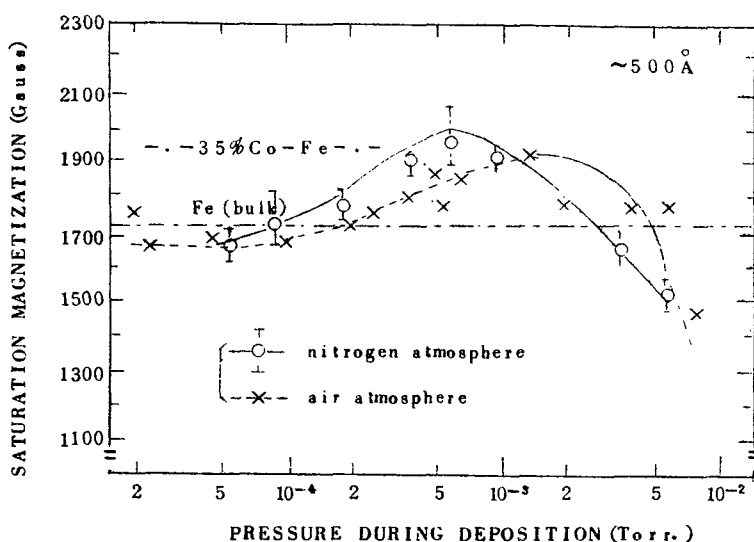
第 3 章 窒素雰囲気中で蒸着した Fe 膜の磁性

上記の推論を確認するため、種々の圧力の窒素雰囲気中で Fe 膜を作製し、第 2 章で述べたと同様な実験的研究を行なった。

1) 飽和磁化の蒸着中の圧力依存性

飽和磁化の測定にあたっては、ノイゲバウワー法、振り振子型磁力計、 50 C/S 磁化履歴曲線直視装置および磁気天秤を用いた。しかしながら、以上の種々の磁化測定方法はどれも正確な膜の体積算出を必要とするので、飽和磁化の大きさ決定には、試料の体積が関与しない強磁性共鳴法をも採用した。これら種々の測定方法から求めた飽和磁化の値は、どれも 5 % の範囲内で非常に良く一致した。従って、これらの種々の方法から得られた値を平均して窒素雰囲気中で蒸着した Fe 膜の飽和磁化の値とした。

図 1 には蒸着中の各真空度に対する飽和磁化の変化の様子を示した。図から明らかなように、窒素雰囲気中で蒸着した膜の飽和磁化の増加は空気雰囲気中で蒸着した場合よりも高真空側で顕著に現われ始め、極大値を示す真空度は約 2×10^{-3} Torr. から 5×10^{-4} Torr. に移動している。また、この飽和磁化の極大値は後者の場合に較べ約 150 gauss も大きく、約 2050 gauss となった。この値は塊状の Fe の飽和磁化の値 1710 gauss より遥かに大きく、かつ、現在知られている磁性材料の中で最も大きな飽和磁化を示す 35 % Co-Fe 合金より 100 gauss 以上もさらに大きい。しかも本研究で発見されたような、かかる大きな磁気モーメントをもつ磁性体は、未だかつて報告されていない。



第1図 Fe膜の飽和磁化に及ぼす蒸着中の真空度の影響

2) 熱処理効果

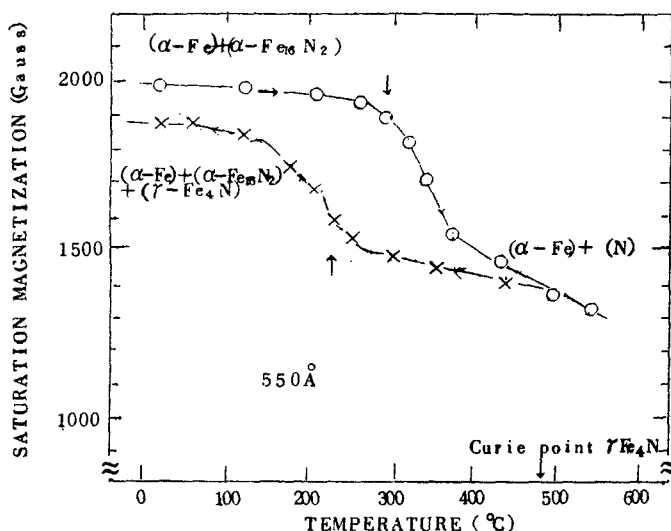
この巨大飽和磁化をもつ新しい材料の磁気的原因を明らかにするため、飽和磁化の変化を常温から540℃の間で高感度トルク磁力計を用いて調べた。

図2に、結果の一例として真空度 3.5×10^{-4} Torr. で作製した飽和磁化2000 gaussの膜の磁化の温度変化を示した。

飽和磁化は、温度の上昇とともに単調に、わずかな減少するが300℃付近で急激に減少し、400℃から540℃までは緩やかに減少した。ついで540℃から冷却すると飽和磁化は最初徐々に増加し、230℃で急激に増加し、150℃以下からは緩やかに増加した。この熱処理後の膜の飽和磁化は熱処理前のそれより低い値を示した。この膜を再び540℃まで加熱した後、室温まで冷却すると、磁化の変化は最初の冷却曲線に沿って可逆的に変化した。飽和磁化の熱処理温度依存性は、蒸着時の真空度の大小にかかわらず、すべて同じ傾向を示した。

飽和磁化の熱処理温度依存性の結果をFe-N系の状態図と合せて検討した結果、300℃付近での磁化の減少は、 Fe_{16}N_2 が分解して窒素がFe母体中に固溶したためによるものであり、冷却の際にみられる230℃における飽和磁化の増加は、 Fe_{16}N_2 の再析出によるものと考えられる。

また、膜の飽和磁化の常温における値が熱処理後減少したのは、540℃から冷却する際に塊状のFeのそれより小さい値の飽和磁化をもつFe₄N (1390 gauss) が析出したためであると考えられた。



第 図 3.5×10^{-4} Torr. の真真空度で蒸着したFe膜の飽和磁化の温度依存性

3) 膜構造について

膜の結晶構造を調べるため、電子顕微鏡を用いて透過および反射電子回折写真を撮った。その結果、飽和磁化が極大を示す付近の真真空度で作製した膜の電子線回折像では明らかに $b \cdot c \cdot c \cdot Fe (\alpha-Fe)$ と $b \cdot c \cdot t \cdot Fe (\alpha-Fe_{16}N_2)$ の二相が膜内に共存していることを示しており、この回折像から求めた $\alpha-Fe$ および $\alpha-Fe_{16}N_2$ の格子定数の値は、夫々 $a=2.86 \text{ \AA}$ および $a=5.72 \text{ \AA}$, $c=6.29 \text{ \AA}$ であった。

次に、これらの膜に対して図2のような加熱冷却処理を施すと電子線回折写真には、 $\alpha-Fe$ と $\alpha-Fe_{16}N_2$ に対応する回折環以外に $\gamma-Fe_4N$ に対応する回折環が弱くあらわれた。

以上の種々の結果を総合した結果、巨大飽和磁化を有する新しい磁性体は、 $Fe_{16}N_2$ であることがわかった。

第4章 $Fe_{16}N_2$ の磁性

上記の如く $Fe_{16}N_2$ は巨大飽和磁化をもつ磁性体であると結論されたので、著者はこの $Fe_{16}N_2$ の巨大飽和磁化の値を算出するとともにメスbauer効果の実験を行なって、この物質の磁気構造を調べた。

1) 飽和磁化

蒸着直後の膜は $\alpha\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ と $\alpha\text{-Fe}$ からなっている。そこで、 Fe_{16}N_2 の飽和磁化の値を算出するにあたって、図2の加熱曲線の結果を用いた。計算の結果 Fe_{16}N_2 の飽和磁化の値は $2200 \pm 100 \text{ gauss}$ となった。また、 Fe_{16}N_2 において、Fe原子だけが磁気モーメントをもつとすれば1個のFe原子当りの平均磁気モーメントは、 $2.9 \pm 0.2 \mu_B$ になった。

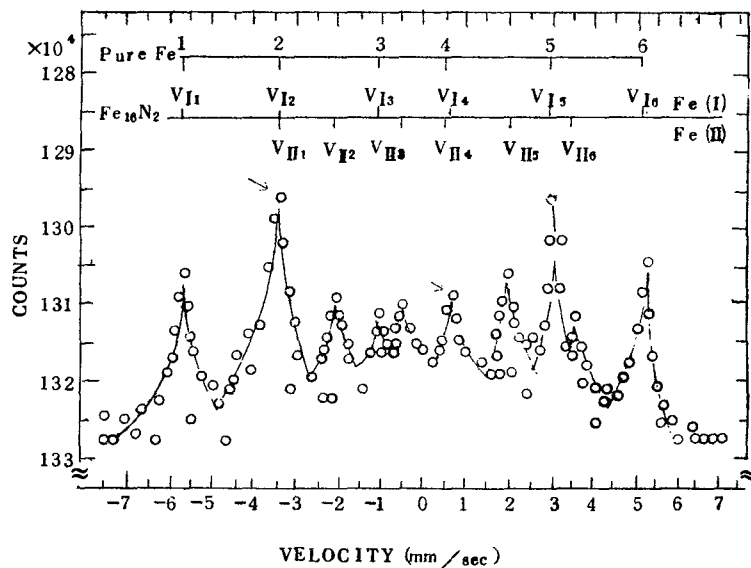
この値は、現在最も大きな平均磁気モーメントをもつものとして知られている35%Co-Fe合金(約 $2.5 \mu_B$)よりも大きい。

2) 磁気構造

Fe_{16}N_2 の磁気構造を究明するためメスバウアー効果の実験を行なった。実験に用いた試料は、窒素雰囲気中でマイカ基板上に蒸着した厚さ 500 \AA の Fe^{57} 膜である。メスバウアー吸収線は、等加速型分光計を用いて透過法により常温で測定した。放射線源としては銅板に拡散させた Co^{57} を用いた。

図3に、メスバウアー効果の実験から得られた Fe^{57} 膜の吸収線を示した。

この図の吸収線の解析からFe原子には内部磁場が異なる二種類のFe原子(Fe_I と Fe_{II})が存在することが結論された。表Iには、これらの吸収線から得られた内部磁場(H_i)およびアイソシフト(δ_i)の値を示した。



第3図 窒素雰囲気中で蒸着した Fe^{57} 膜のメスバウアー効果の吸収線

Fe_{II} と Fe_{I} の内部磁場の比は, 1.6 ± 0.1 であり, また Fe_{II} のアイソマシフトは Fe_{I} のそれより正の方に 0.22 mm/sec ずれていることが明らかとなった。

表 I メスバウアー効果の実験結果

Sample	Hi (KOE)	δ (mm/sec)	Outer electrons	Magnetic moment
Pure Fe	330 \pm 2	-0.23 \pm 0.05	$3d^7 4s^1$	2.2 μ_B
Fe_{16}N_2	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}_{\text{I}} \\ \text{Fe}_{\text{II}} \end{array} \right.$ 347 \pm 5	-0.23 \pm 0.06	$3d^7 4s^1$	3.0 μ_B
	216 \pm 5	-0.01 \pm 0.06	$3d^8 4s^1$	2.0 μ_B

メスバウアー効果の実験より得られた内部磁場およびアイソマシフトの値から, Fe_{16}N_2 の結晶内で Fe_{I} 原子は窒素原子から遠い距離に, Fe_{II} 原子は窒素原子の最隣接に位置していることが明らかとなった。

また, Fe_{I} および Fe_{II} 原子の電子配位は, それぞれ $3d^7 4s^1$ と $3d^8 4s^1$ であり, それらの磁気モーメントは, 夫々 $3\mu_B$ および $2\mu_B$ であると結論された。

Fe_{16}N_2 の単位胞内には Fe_{I} 原子が 12 個, Fe_{II} 原子が 4 個存在しているので Fe 原子の平均磁気モーメントは, 約 $2.8\mu_B$ となる。この値は, Fe_{16}N_2 の飽和磁化 ($2200 \pm 100 \text{ gauss}$) から求めた $2.9 \pm 0.2 \mu_B$ の値と非常によく一致した。

第 5 章 結 論

本研究の結果を纏めると,

- 1) Fe 蒸着膜の磁気特性には蒸着時の残留ガスとしての窒素が大きく寄与していることが判った。
- 2) 巨大飽和磁化をもつ新磁性材料を発見し, その材料は Fe_{16}N_2 であることが判った。
- 3) Fe_{16}N_2 の磁気構造を決定した。

審 査 結 果 の 要 旨

強磁性蒸着膜の物理的特性は蒸着時の真空度によって著しく左右される。そこで真空度と磁気、電氣的性質並びに膜構造との関連性を明らかにすることは薄膜研究上応用的にも物理的にも興味ある重要な問題であり、従来この方面の研究が多くなされてきた。しかし、それらの研究はほとんど $10^{-9} \sim 10^{-5}$ torr の真空度の範囲で行なわれ 10^{-5} torr 以上の低真空中で蒸着した膜の研究は少ない。著者はこの点に着目し、 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ torr 範囲の種々の真空中で、Fe 膜を蒸着し、その磁性に及ぼす真空度の影響を明らかにすることを目的として研究を行なった。その結果、蒸着中の真空度の低下とともに、飽和磁化が増加するという異常現象を初めて見出し、それが超高磁束密度をもった新磁性材料 Fe_{16}N_2 窒素化合物の生成に起因することを明らかにした。

本論文は、これらの研究成果を集成したもので全編 5 章よりなっている。

第 1 章は序論であり、従来の研究と本研究の目的について記述している。

第 2 章では、 10^{-5} torr から 10^{-3} torr の範囲の種々の真空中で Fe 膜を蒸着し、飽和磁化抗磁力及び電気抵抗に及ぼす蒸着時の真空度、並びに熱処理によるそれらの変化を系統的にしらべ、かつ電子線回析法によって結晶構造をしらべた結果を記述している。ここで飽和磁化が真空度の低下とともに増加し、約 2×10^{-3} torr 付近の真空度で蒸着した場合、極大値約 1900 gauss となる異常現象を見出した。さらに、この異常現象は蒸着時の残留気体中における窒素ガスによる鉄窒化物の生成に由来するものであることを明らかにした。

第 3 章では、第 2 章の結果を確認するため残留雰囲気を窒素ガスとし、 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ torr の真空中で Fe を蒸着し、第 2 章で述べたと同様の実験的研究を詳細に行なった結果について述べている。

この場合この異常現象はさらに強調され、飽和磁化の最大値は 2050 gauss となった。この値は現在最も高い飽和磁化を示す 35%Co-Fe 合金のそれより 100~200 gauss も大きく、経験的にも全く予想されていないものである。著者はこの異常が蒸着中膜内に $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ($a = 5.72\text{\AA}$, $c = 6.29\text{\AA}$ b. c. t.) が生成されたことに起因するものであることを明らかにした。

第 4 章では、膜の飽和磁化の温度変化並びにメスハウアー効果の測定から Fe_{16}N_2 の内部磁気構造をしらべた結果について記述している。解析の結果、 Fe_{16}N_2 の飽和磁化は 2200 ± 100 gauss, ($2.9 \pm 0.2\mu_B$) で単位胞内には、 $3.0\mu_B$, $2.0\mu_B$ の二種類の Fe が存在することを明らかにした。これは物理的にも重要な知見である。

第 5 章は、本論文の総括である。

以上要するに本論文では低真空の窒素雰囲気中で、Fe 膜を蒸着し、経験的に予想さ

れ得なかった超高飽和磁気モーメントをもった新しい磁気物質を発見し，それが窒素化合物 Fe_{16}N_2 であることを明らかにしたものであり，磁気物性学並びに磁性材料学の発展に寄与するところきわめて大きい。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。